



TITLE:

# 酸化防止剤に関する研究( Abstract\_要旨)

AUTHOR(S):

寒川, 誠二

---

CITATION:

寒川, 誠二. 酸化防止剤に関する研究. 京都大学, 1969, 工学博士

ISSUE DATE:

1969-07-23

URL:

<http://hdl.handle.net/2433/213177>

RIGHT:

氏 名	寒 川 誠 二 さ がわ せい じ
学 位 の 種 類	工 学 博 士
学 位 記 番 号	論 工 博 第 286 号
学位授与の日付	昭 和 44 年 7 月 23 日
学位授与の要件	学 位 規 則 第 5 条 第 2 項 該 当
学 位 論 文 題 目	酸化防止剤に関する研究

(主 査)  
論文調査委員 教 授 古 川 淳 二 教 授 吉 田 善 一 教 授 小 田 良 平

### 論 文 内 容 の 要 旨

この論文はゴム用酸化防止剤としてのアミン、フェノール誘導体をその効果と化学構造との関係において研究したもので13章よりなっている。

第1章は酸化防止能との関連においてビニルモノマーへの重合阻止能を調べたものである。すなわち、重合阻止反応と酸化防止反応とはいずれも連鎖ラジカル反応の停止反応で、その作用機構が類似しているであろうとの発想で、市販の113種の老化防止剤をビニルモノマーに添加して、その重合阻止能力を調べている。この場合、重合阻止能力はバートレットの式に従うことを認め、これより重合阻止能力を評価した。一方、これらのアミンのゴムへの酸化防止能力は文献にて報告されているので、これらと比較すると酸化防止能力と重合阻止能力とが完全に平行的であることを確かめた。

第2章、第3章では重合阻止能力とアミン類の反応性指数の関係を調べている。その結果、フェノール類の阻止能力はラジカル反応性および親核反応性と平行的であるが、親電子反応性とは関係がないことを見出した。一方フェノール類の最高被占準位とポーラログラフ測定による酸化半波電位とが平行的であることを見出した。また、フェノール類の阻止能力とポーラログラフ半波電位とは0.4ボルトおよび0.8ボルトで阻止能力が最大となることを見出している。従って、フェノール類の重合阻止能力の指標としては半波電位よりもラジカル反応性尺度を採用する方が良いと述べている。

第4章では重合阻止能力が、モノマーの種類により変ることを実験的に調べている。すなわち、酢酸ビニル、スチレンおよびメタクリル酸メチルの重合実験にてアミン酸化防止剤の重合阻止能力がモノマーのQ値とともに減少し、酢酸ビニルの重合のとき大きく、スチレン、メチルメタクリレートの場合はアミンの阻止能力が小さくなるだけでなくアミンの種類による差もなくなってしまうことを見出した。

第5章では酢酸ビニルの重合阻止に対するアミンおよびフェノールの阻止作用において、アミンやフェノールの置換基の影響を調べている。その結果、オルトおよびパラ位のメチル基はフェノールやアニリンの重合阻止能力を高めること、および多数のメチル基はオルトおよびパラ位のメチル基の組合せた和とし

て示されることを指摘している。メチル以外の置換基すなわち、ジエチルアミノ、アミノ、メトキシル、ヒドキシル、ニトロ基などの効果もオルト位、およびパラ位について調べている。これらの置換基はそれが置換したスチレン誘導体の重合能力Q値とも並行していることより、モノマーの重合性と同様にフェノールやアミンの重合阻止能力も置換基により共役系がひろがるほど大きいという結論を得た。

第6章では酸化防止剤の汚染性を調べている。汚染性を測定するために、種々の酸化防止剤の酸化生成物の吸収スペクトルを調べた。その結果吸光係数およびその波長がいずれももとの防止剤のラジカル反応性と平行していること、従って防止剤の酸化電位とは0.4および0.8ボルトで極大を有する関係を示すことを認めた。この結果アミンやフェノールの共役系酸化防止剤ではよく効くものほど酸化後着色しやすいという傾向を見出した。

第7章では二つの防止剤を組合せたときの相乗効果について調べている。その結果、トリフェニルホスフィン、トリフェニルホウ酸エステルなどのいわゆる過酸化水素分解剤はそれ自身、重合阻止作用はないが、これをラジカル受客体型のフェノール類と組み合わせると大きい相乗効果を示すことを見出した。また、この効果はラジカル受客体のラジカル反応性の他に、相乗効果剤については、その親核反応性に比例し、その親電子反応性に逆比例するという興味ある結果を得、その機構として、相乗効果剤がフェノキシルラジカルと反応してこれに電子を与えフェノールを再生させるものとし、そのためには適度の親核反応性をもつこと、酸素ラジカルとは反応しないために親電子反応性はむしろ小さいものがよいと結論した。

第8章は相乗効果剤と酸化防止剤との反応を調べたものである。すなわち、両者はそれだけでは反応しないがアゾイブチロニトリルの如きラジカル源の存在ではまずイソブチロニトリルとフェノキシルラジカルの結合したものが多量でき、これが相乗効果剤の作用によりジイソブチロニトリルとフェノール類が再生されることを確かめた。また、フェノール類の存在下での酢酸ビニルの重合では吸収スペクトルで調べたフェノール類の消費は相乗効果剤の存在で半減することを見出した。

第9章および第10章は酸化防止剤の重合阻止効果と量子化学的反応性尺度との関係を論じたものである。すなわち、重合阻止能は酸化電位に対しては0.4ボルトに極大をもつ曲線関係を示すが、これをラジカル反応性および親核反応性を示す量子化学的尺度とは直接的な関係を示す。しかし、この直線関係は酢酸ビニルのときは係数が大きい、スチレンでは小さく、メチルメタクリレートではほとんど感度を示さず、また、スチレンの重合阻止に対してはアミン類とフェノール類とで別々の直線となり、相手ラジカルや老化防止剤により変り、一義的な反応性尺度とならないことを指摘した。そこで、相手ラジカルと酸化防止剤との相互作用を示すために相手モノマーの最高被占準位を考慮した摂動エネルギーを求めたところ、モノマーの種類や酸化防止剤の系列に関係なく一つの直線関係で示されることを明かにした。または、酸化防止剤の最高被占準位と相手モノマーの最高被占準位の差の小さいものが反応性が大きいという簡単な結論を得、これが酸化電位や、他の量子化学的尺度より簡単に適用範囲が広い尺度になり得ることを示した。

第11章と第12章は新しい酸化防止剤の探索を試みたもので、共役系の防止剤については、反応性指数が高く着色度の小さい物質の反応性を種々計算し、見込のあるものを合成して試験に供した。その結果、フェノール類とチオ尿素やテトラジンやシクロヘキシルアミンとが結合した化合物や、トリフェニルメチル

と結合した芳香族アミンの中から極めてすぐれた酸化防止剤を見出した。ゴムの酸化防止剤だけでなく、ポリプロピレンにも有効であることを見出した。また、着色を完全に避けるために非共役系酸化防止剤の研究を行ない、有機ホウ素系化合物40種を合成し、試験に供した。その結果、ホウ素の三つの結合の中二つを酸素、窒素と結合した有機ホウ素化合物よりナイロンやポリプロピレンの高温酸化防止に有効な新しい酸化防止剤を得るのに成功した。

## 論文審査の結果の要旨

ゴムの酸化防止剤として芳香族アミン類やフェノール類が一般に用いられ数百種の酸化防止剤が呈案されている。これらの効果と化学構造との間の関係は余り明確ではなく試行錯誤により探索が行なわれている。ただ、酸化防止剤の酸化電位が関係のあることは昔から指摘されているが、0.4ボルトおよび0.8ボルトで極大を示す曲線関係となっている。前に小谷氏によりエネルギー準位の他に電子密度も考慮に入れたラジカル反応性が酸化防止能と平行的な尺度となることが指摘されたが、酸化防止剤のフェノールやアミンの系列により異なり必ずしも広範囲な一義的な尺度とならない欠点があった。

著者は、酸化防止効果をラジカル反応性の立場からさらに詳細に検討するため、これをビニルモノマーの重合系に加えてその重合阻止能を定量的に調べた。すなわち、重合阻止はモノマーから生じた炭素ラジカルと阻止剤との反応であるが、これはパーオキシラジカルと酸化防止剤との反応である酸化防止反応とラジカル連鎖反応として酷似しているためである。この発想のもとに百種以上の市販のアミン類やフェノール類の重合阻止能力を調べたところ、ゴムの酸化防止能力と完全に平行的であることを発見した。このときも酸化防止剤の酸化電位は0.4ボルトと0.8ボルトで重合阻止能力が最大となるが、量子化学的ラジカル反応性を用いると重合モノマーや酸化防止剤の系列が定まっていれば、重合阻止能力と平行していることを見出した。

アミンやフェノールの置換基の影響を系統的に調べ、まずメチル基についてはオルト位とパラ位のメチルの活性効果を認め、置換基の多いものはその効果の和として示されることを見出した。他のアミノ、ジメチルアミノ、メトキシ、ヒドロキシ、ニトロ基などの効果も調べ、その効果が重合におけるスチレンの置換基の効果と平行していることも見出した。

酸化防止剤の反応性の尺度として量子化学的なラジカル反応性は効果を予測する尺度として有用であるが、相手ラジカルにより変ることと、フェノールやアミンの系列により異なる欠点がある。そこで相手ラジカルの準位を考慮したラジカル反応性尺度を計算して、相手ラジカルや酸化剤の系列にかかわらず反応性と平行な尺度を得た。また簡単には相手ラジカルのエネルギー準位と酸化防止剤のエネルギー準位の差だけでも広範囲な一義的な反応性尺度になることを見出した。

つぎにトリフェニルホスフィンやトリフェニルホウ酸エステルなどはそれ自身効果はないが、フェノール類やアミン系の酸化防止剤が存在するときはいわゆる相乗効果を示すことを実験的に見出した。その効果はラジカル反応の阻止反応で生ずるフェノキシラジカルと反応して、これを還元してフェノールに再生するものであることを、開始剤、フェノール類と相乗効果剤の三者間の直接反応生成物より確めた。また相乗効果剤の効果はその親核反応性に比例し、その親電子反応性に逆比例する事を見出し、その理由とし

て相乗効果剤がフェノキシラジカルとは反応するが酸素ラジカルなどと反応しないためであるとした。

酸化防止剤で重要なことはその汚染性であるので、これと化学構造との関係を調べた。酸化防止剤を酸化すると着色物質になるのでこの吸収スペクトルを多数測定した。その結果その吸光度および吸収波長はもとの酸化防止剤のラジカル反応性と平行的であり、結局共役系では効果の大きい酸化防止剤は一般に汚染性が大きいという宿命的な関係にあることを結論した。そこで、共役系の余りよくない系でラジカル反応性の大きい化合物を探索し、まず計算でこれを予測し、約40種の化合物を合成し、汚染性の少ない新しい酸化防止剤を多数発見した。すなわち、チオ尿素やテトラジンで連結したフェノール類などからゴムやポリプロピレンの酸化防止剤として極めて優れたものを得た。また、完全な非共役系の酸化防止剤の研究を行ない、アルキルハウ素系などの三つのアルキル基の中二つを酸素、窒素など置換すると空气中で安定でなおかつ酸化防止力の大きい安定剤となることを見出した。

以上要するに複雑な酸化防止反応をラジカル反応として捉え、防止剤の化学構造と反応性、汚染性、相乗効果などの定量的な関係を見出し、それに基づいて非汚染性の新しい酸化防止剤探索の緒を見出したもので学術上、工業上寄与するところが少なくない。よって本論文は工学博士の学位論文として価値あるものと認める。